



JC825 U.S. PTO

09/745441



12/26/00

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **07 DEC. 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30
<http://www.inpi.fr>



REMISE DES PIÈCES DATE 24/12/99 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 9916509 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 24 DEC. 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Département Brevets 1 et 4 avenue Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) FB/CS			
C nfirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION CATALYTIQUE ET PROCÉDÉ POUR L'OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE, EN PARTICULIER EN HEXENE-1			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme Professionnel	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	1 et 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL MALMAISON CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 84	
N° de télécopie (facultatif)		01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 24/12/99 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
V s références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		FB/CS	
6 MANDATAIRE			
Nom		ELMALEH	
Prénom		Alfred	
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 et 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 47 52 62 84	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 47 52 70 03	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alfred ELMALEH Chef du Département			

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08


Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		FB/CS	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		9916509	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION CATALYTIQUE ET PROCÉDÉ POUR L'OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE, EN PARTICULIER EN HEXENE-1			
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		COMMEREUC	
Prénoms		Dominique	
Adresse	Rue	32 rue Abel Vacher	
	Code postal et ville	92190 MEUDON	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DROCHON	
Prénoms		Sébastien	
Adresse	Rue	1 avenue Alexandre Maistrasse	
	Code postal et ville	92500 RUEIL MALMAISON	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SAUSSINE	
Prénoms		Lucien	
Adresse	Rue	2, Place des Frères Tissandie	
	Code postal et ville	78290 CROISSY SUR SEINE	
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alfred ELMALEH Chef du Département	

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
1219			RM	6/3/2000	6 S - 0 9 MARS 2000

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation de l'éthylène, en particulier en hexène-1, et la composition catalytique utilisée.

Les procédés de production d'alpha oléfines à partir d'éthylène conduisent en général à un ensemble d'oligomères ayant un nombre de carbone de 4 à 30 et même supérieur à 30 et les oléfines sont ensuite séparées par distillation. Depuis
5 quelques années est apparue une demande croissante en oligomères inférieurs, essentiellement butène-1, hexène-1 et octène-1, qui sont utilisés en particulier comme comonomères avec l'éthylène dans la fabrication du polyéthylène basse densité linéaire.

Il existe peu de catalyseurs conduisant sélectivement à la formation d'un oligomère particulier comme c'est le cas dans la dimérisation de l'éthylène en butène-1 avec un catalyseur à base de titane. Il est cependant connu que des catalyseurs à base de chrome peuvent conduire à la formation d'hexène-1 principalement, avec plus ou moins de polyéthylène, la proportion des butènes et des octènes dans les produits étant très faible (R.M. Manyik, W.E. Walker, T.P. Wilson, J. Catal., 1977, 47, 197 et J.R. Briggs, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, 674 et références citées). Des catalyseurs permettant la trimérisation plus ou moins sélective de l'éthylène ont été revendiqués, par exemple dans US-A-5 198 563, US-A-5 288 823, US-A-5 382 738, EP-A-608 447, EP-A-611 743, EP-A-614 865. Ces catalyseurs sont préparés à partir d'un sel de chrome et d'un amidure métallique, un pyrrolure en particulier. D'autres catalyseurs font intervenir un aluminoxane et un complexe du chrome avec une phosphine chélatante (US-A-5 550 305).
10
15
20

Le brevet FR-B-2 764 524 décrit une composition catalytique obtenue par mélange d'au moins un composé de chrome avec au moins un composé aryloxy d'aluminium et au moins un composé d'hydrocarbylaluminium, qui présente une sélectivité particulière pour la formation de butène-1 et/ou d'hexène-1 par oligomérisation de l'éthylène.
25

Il a maintenant été trouvé selon la présente invention qu'une composition catalytique obtenue en mélangeant au moins un composé du chrome avec au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, et avec au moins un composé d'aluminium hydrocarbyle présente une sélectivité particulière pour la formation d'hexène-1 par oligomérisation de l'éthylène.
30

Plus précisément, ladite composition catalytique est obtenue par mélange :

- d'au moins un composé du chrome pouvant comporter un ou plusieurs anions identiques ou différents choisis dans le groupe formé par les halogénures, carboxylates, acétylacétonates, les anions alcoxy, aryloxy,
- 5 - avec au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, et n est un nombre entier qui
- 10 peut prendre les valeurs de 0 à 2,
- et avec au moins un composé d'aluminium hydrocarbyle choisi dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyl)aluminiums, les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m} , dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à
- 15 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes.

Le composé du chrome peut être un sel de chrome(II) ou de chrome(III) mais aussi un sel de degré d'oxydation différent pouvant comporter un ou plusieurs anions identiques ou différents tels que par exemple des halogénures, des carboxylates, des acétylacétonates, des anions alcoxy ou aryloxy. Les

20 composés du chrome utilisés de préférence dans l'invention sont les composés du chrome(III) car ils sont plus accessibles, mais un composé du chrome(I) ou du chrome(II) peut aussi convenir.

Les composés du chrome choisis peuvent être avantageusement solubilisés

25 en milieu hydrocarboné par complexation avec un composé oxygéné organique tel que un éther ou un ester ou un composé choisi dans la classe des acétals et des cétals, résultant de la condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec un monoalcool ou un polyalcool, tel que par exemple le di-(éthyl-2-hexyloxy)-2,2-propane.

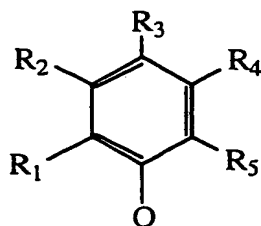
Le composé aryloxy de l'élément M est choisi dans le groupe formé par les composés aryloxy du magnésium, du calcium, du strontium, du baryum, de

30 formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène (chlore ou brome) ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, par

35 exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, ou aralkyle, aryle ou cycloalkyle

exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, ou aralkyle, aryle ou cycloalkyle substitué, de préférence un reste hydrocarbyle de 2 à 10 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 à 2.

Les composés aryloxy de l'élément M préférés comportent un radical aryloxy RO qui a pour formule générale :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical hydrocarbyle, par exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, ou aralkyle, aryle ou cycloalkyle substitué, comprenant de préférence de 1 à 16 atomes de carbone, et plus particulièrement de 1 à 10 atomes de carbone. A titre d'exemples et sans que la liste soit limitative, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 peuvent être un reste méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, tert-butyle, cyclohexyle, benzyle, phényle, 2-méthylphényle, 2,6-diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, ou 2-méthyl-2-phénylprop-1-yle.

Parmi les radicaux aryloxy préférés, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs : le 4-phénylphénoxy, le 2-phénylphénoxy, le 2,6-diphénylphénoxy, le 2,4,6-triphénylphénoxy, le 2,3,5,6-tétraphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,6-diisopropylphénoxy, le 2,6-diméthylphénoxy, le 2,6-ditert-butylphénoxy, le 4-méthyl-2,6-ditert-butylphénoxy, le 2,6-dichloro-4-tert-butylphénoxy et le 2,6-dibromo-4-tert-butylphénoxy. Lorsque le composé aryloxy de l'élément M est choisi parmi les aryloxydes de formule générale $M(RO)_2$, les deux radicaux aryloxy peuvent être portés par une même molécule, comme par exemple le radical biphénoxy, le binaphtoxy ou le 1,8-naphtalène-dioxy, substitués ou non par des radicaux alkyle, aryle, ou halogénure.

La préparation du composé $M(RO)_{2n}X_n$ est connue dans la littérature. Tout procédé de préparation de ce composé peut convenir, comme par exemple la réaction d'un phénol ROH avec un élément dialkylmétallique dans un solvant organique, par exemple un hydrocarbure ou un éther.

Les composés d'aluminium utilisés dans l'invention sont choisis parmi les hydrocarbylaluminium - tris(hydrocarbyl)aluminiums, composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium - et les aluminoxanes. Les tris(hydrocarbyl)-aluminiums et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium sont représentés par la formule générale AlR'_mY_{3-m} dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle, de préférence alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome, de préférence un atome de chlore et m est un nombre de 1 à 3. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs: le dichloro-éthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le chlorodiéthylaluminium, le chlorodiisobutylaluminium, le triéthylaluminium, le tripropylaluminium, le triisobutylaluminium, le méthylaluminoxane. Le composé d'aluminium hydrocarbyle préféré est le triéthylaluminium.

Les composants du catalyseur peuvent être mis en contact dans un solvant constitué par un hydrocarbure saturé comme l'hexane, le cyclohexane, l'heptane, le butane, l'isobutane, par un hydrocarbure insaturé comme une monooléfine ou une dioléfine comportant par exemple de 4 à 20 atomes de carbone, ou par un hydrocarbure aromatique tel que le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, purs ou en mélange.

La concentration du chrome dans la solution catalytique peut varier de 1.10^{-5} à 0,1 mole/L, de préférence de 5.10^{-5} à 1.10^{-2} mole/L. Le rapport molaire entre le composé aryloxy de l'élément M et le composé de chrome peut varier de 1:1 à 30:1, de préférence de 1:1 à 20:1. Le rapport molaire entre l'aluminium hydrocarbyle et le composé de chrome est choisi entre 1:1 à 35:1, de préférence de 1:1 à 15:1.

L'ordre de mélange des trois constituants de la composition catalytique n'est pas critique. Cependant, on préfère mélanger d'abord le composé du chrome avec le composé aryloxy de l'élément M, et ajouter ensuite le composé d'aluminium hydrocarbyle.

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène peut être effectuée sous une pression totale de 0,5 à 15 MPa, de préférence de 1 à 8 MPa, et à une température de 20 à 180 °C, de préférence de 50 à 160 °C.

Dans un mode particulier de mise en œuvre de la réaction catalytique d'oligomérisation en discontinu, on introduit un volume choisi de la solution catalytique, préparée comme décrit ci-dessus, dans un réacteur muni des dispositifs habituels d'agitation, de chauffage et de refroidissement, puis on

pressurise par d l'éthylène à la pression désirée, et on ajuste la température à la valeur souhaitée. Le réacteur d'oligomérisation est maintenu à pression constante par introduction d'éthylène jusqu'à ce que le volume total de liquide produit représente, par exemple, de 2 à 50 fois le volume de la solution catalytique primitivement introduit. On détruit alors le catalyseur par tout moyen habituel connu de l'homme de l'art, puis on soutire et on sépare les produits de la réaction et le solvant.

En cas d'opération en continu, la mise en œuvre est de préférence la suivante : la solution catalytique est injectée en même temps que l'éthylène dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques ou par une recirculation extérieure, et maintenu à la température souhaitée. On peut aussi injecter séparément les composants du catalyseur dans le milieu réactionnel, par exemple le produit d'interaction du composé du chrome avec le composé aryloxy de l'élément M d'une part, et le composé d'aluminium hydrocarbyle d'autre part. L'éthylène est introduit par une vanne d'admission asservie à la pression, qui maintient celle-ci constante. Le mélange réactionnel est soutiré au moyen d'une vanne asservie au niveau liquide de façon à maintenir celui-ci constant. Le catalyseur est détruit en continu par tout moyen habituel connu de l'homme de l'art, puis les produits de la réaction ainsi que le solvant sont séparés, par exemple par distillation. L'éthylène qui n'a pas été transformé peut être recyclé dans le réacteur.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Dans un ballon en verre de 100 mL placé sous atmosphère inerte, on introduit à l'abri de l'humidité $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole d'éthyl-2-hexanoate de chrome(III), dilué avec 25 mL d'ortho-xylène distillé et conservé sous atmosphère inerte.

Dans un autoclave en acier inoxydable d'un volume utile de 100 mL, muni d'une double enveloppe permettant de réguler la température par circulation d'huile, on introduit, dans l'ordre, sous d'éthylène, et à la température ambiante, 5 mL de la solution d'éthyl-2-hexanoate de chrome(III) préparée ci-dessus, soit $0,1 \cdot 10^{-3}$ mole de chrome, $0,1 \cdot 10^{-3}$ mole de bis(diphényl-2,6-phénoxy)-magnésium en solution dans l'ortho-xylène, et $0,3 \cdot 10^{-3}$ mole de triéthylaluminium en solution dans l'ortho-xylène. La température est alors portée à 140 °C et la pression d'éthylène est maintenue à 3 MPa.

Après 30 minutes de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée et le réacteur est refroidi et dégazé, puis le gaz et le liquide, qui a été soutiré au moyen d'une seringue, sont analysés par chromatographie en phase vapeur. On a consommé 19 g d'éthylène en 30 minutes. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 11 % en poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

EXEMPLE 2

Dans le même appareillage que celui utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions, à ceci près que l'on a introduit du bis(t-butyl-4-diphényl-2,6-phénoxy)-magnésium en lieu et place du bis(diphényl-2,6-phénoxy)-magnésium, on a consommé 5,8 g d'éthylène en une heure de réaction. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 12,8 % en poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

EXEMPLE 3

Dans le même appareillage que celui utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions, à ceci près que l'on a introduit $0,2 \cdot 10^{-3}$ mole de bis(diphényl-2,6-phénoxy)-magnésium en solution dans l'ortho-xylène, et $0,3 \cdot 10^{-3}$ mole de triéthylaluminium en solution dans l'ortho-xylène, on a consommé 18,1 g d'éthylène en 30 minutes de réaction. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 22,1 % en poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

EXEMPLE 4 (comparatif)

Dans le même appareillage que celui utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions, à ceci près que l'on a omis d'introduire le composé du magnésium, on a consommé 1 g d'éthylène en une heure de réaction. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 72,5 % en poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

EXEMPLE 5

Dans le même appareillage que celui utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions, à ceci près que l'on a introduit du bis(phényl-2-t-butyl-6-phénoxy)-magnésium en lieu et place du bis(diphényl-2,6-phénoxy)-magnésium, on a consommé 13,9 g d'éthylène en une heure de réaction. La

composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 10,9 % en poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

EXEMPLE 6

5 Dans le même appareillage que celui utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions, à ceci près que l'on a introduit du bis(di-t-butyl-2,6-phénoxy)-magnésium en lieu et place du bis(diphényl-2,6-phénoxy)-magnésium, on a consommé 5,4 g d'éthylène en une heure de réaction. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 20,6 % en poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

10 **EXEMPLE 7**

15 Dans le même appareillage que celui utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions, à ceci près que l'on a introduit $0,2 \cdot 10^{-3}$ mole de bis(di-t-butyl-2,4-phényl-6-phénoxy)-magnésium en solution dans l'ortho-xylène, et $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole de triéthylaluminium en solution dans l'ortho-xylène, on a consommé 19,5 g d'éthylène en 30 minutes de réaction. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 22,7 % en poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

EXEMPLE 8 (comparatif)

20 Dans le même appareillage que celui utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions que l'Exemple 7, à ceci près que l'on a introduit $0,2 \cdot 10^{-3}$ mole de bis(di-t-butyl-2,4-phényl-6-phénoxy)-aluminium-isobutyle en solution dans l'ortho-xylène en lieu et place du bis(di-t-butyl-2,4-phényl-6-phénoxy)-magnésium, on a consommé 13,7 g d'éthylène en une heure de réaction. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 31,1 % en poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

25

TABLEAU 1

Exemple	Répartition des oligomères (% poids)				Hexène-1 dans C6 (% poids)
	C4	C6	C8	C10+	
1	1,3	84,4	1	2,3	98,9
2	1,1	82,7	1,1	2,4	99,7
3	1,7	70,2	2	3,9	98,4
4	20	5	0,5	2	55,0
5	0,6	85,4	0,7	2,4	99,4
6	2,3	74,2	0,6	2,4	95,2
7	1,7	70,5	1,6	3,5	98,0
8	2,6	61,1	1,1	4,1	97,3

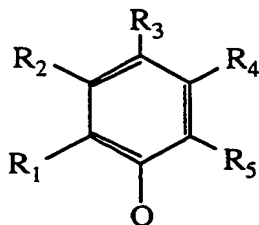
REVENDEICATIONS

1- Composition catalytique obtenue par mélange :

- d'au moins un composé de chrome ;
- avec au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, et n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs entières de 0 à 2 ; et
- avec au moins un composé d'aluminium choisi dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyl)aluminiums et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium, répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m} dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes.

2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé de chrome comporte un ou plusieurs anions identiques ou différents choisis dans le groupe formé par les halogénures, carboxylates, acétylacétonates, les anions alcoxy et aryloxy.

3- Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que dans le composé aryloxy de l'élément M de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$, le radical aryloxy RO a pour formule générale :



dans laquelle R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, identiques ou différents, représentent un hydrogène, un halogène ou un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 16 atomes de carbone.

- 4- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé aryloxy de l'élément M est le bis(2,6-diphénylphénoxy)-magnésium, le bis(2-tert-butyl-6-phénylphénoxy)-magnésium ou le bis(2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy)-magnésium.
- 5 5- Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé d'hydrocarbylaluminium est le dichloroéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le chlorodiéthylaluminium, le chlorodiisobutylaluminium, le triéthylaluminium, le tripropylaluminium, le triisobutylaluminium, le méthylaluminoxane.
- 10 6- Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé d'hydrocarbyl aluminium est le triéthylaluminium.
- 7- Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les composants du catalyseur sont mis en contact dans un solvant constitué par un hydrocarbure saturé, insaturé oléfinique ou dioléfinique, ou aromatique.
- 15 8- Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la concentration du chrome dans la solution catalytique est de $1 \cdot 10^{-5}$ à 0,1 mole/L.
- 9- Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le rapport molaire entre le composé aryloxy de l'élément M et le composé de chrome est de 1:1 à 30:1 et le rapport molaire entre l'aluminium hydrocarbyle et le composé de chrome est de 1:1 à 35:1.
- 20 10-Procédé d'oligomérisation de l'éthylène utilisant une composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 9.
- 11-Procédé selon la revendications 10, caractérisé en ce que la réaction d'oligomérisation de l'éthylène est effectuée sous une pression de 0,5 à 15 MPa et à une température de 20 à 180 °C.
- 25

Plus précisément, ladite composition catalytique est obtenue par mélange :

- d'au moins un composé du chrome pouvant comporter un ou plusieurs anions identiques ou différents choisis dans le groupe formé par les halogénures, les carboxylates, les acétylacétonates, les anions alcoxy et aryloxy,
- avec au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, et n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 à 2,
- et avec au moins un composé d'aluminium choisi parmi les composés hydrocarbylaluminium répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m} , dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3 (tris(hydrocarbyl)aluminiums, composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium) et les aluminoxanes.

Le composé du chrome peut être un sel de chrome(II) ou de chrome(III), mais aussi un sel de degré d'oxydation différent pouvant comporter un ou plusieurs anions identiques ou différents tels que par exemple des halogénures, des carboxylates, des acétylacétonates, des anions alcoxy ou aryloxy. Les composés du chrome utilisés de préférence dans l'invention sont les composés du chrome(III) car ils sont plus accessibles, mais un composé du chrome(I) ou du chrome(II) peut aussi convenir.

Les composés du chrome choisis peuvent être avantageusement solubilisés en milieu hydrocarboné par complexation avec un composé oxygéné organique tel que un éther ou un ester ou un composé choisi dans la classe des acétals et des cétals, résultant de la condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec un monoalcool ou un polyalcool, tel que par exemple le di-(éthyl-2-hexyloxy)-2,2-propane.

Le composé aryloxy de l'élément M est choisi dans le groupe formé par les composés aryloxy du magnésium, du calcium, du strontium et du baryum, de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène (chlore ou brome) ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, par

REVENDEICATIONS

1- Composition catalytique caractérisée en ce qu'elle est obtenue par mélange :

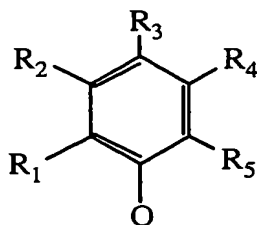
- d'au moins un composé de chrome ;

5 - avec au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, et n est un nombre entier qui
10 peut prendre les valeurs entières de 0 à 2 ; et

- avec au moins un composé d'aluminium choisi dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyl)aluminiums et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium, répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m} dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de
15 carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes.

2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé de chrome comporte un ou plusieurs anions identiques ou différents choisis dans
20 le groupe formé par les halogénures, carboxylates, acétylacétonates, les anions alcoxy et aryloxy.

3- Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que dans le composé aryloxy de l'élément M de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$, le radical aryloxy RO a pour formule générale :



25 dans laquelle R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, identiques ou différents, représentent un hydrogène, un halogène ou un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 16 atomes de carbone.